

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 952 161 A2

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
27.10.1999 Patentblatt 1999/43(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: C08F 2/26, C09D 157/00

(21) Anmeldenummer: 99106022.9

(22) Anmeldetag: 25.03.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 24.04.1998 DE 19818393

(71) Anmelder:

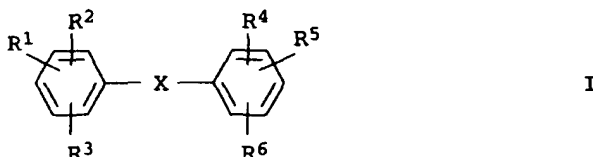
BASF AKTIENGESELLSCHAFT  
67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:

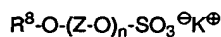
- Gerst, Matthias, Dr.  
67433 Neustadt (DE)
- Schuler, Bernhard, Dr.  
68199 Mannheim (DE)
- Urban, Dieter, Dr.  
67346 Speyer (DE)

(54) Emulgatorgemisch für die Emulsionspolymerisation

(57) Emulgatorgemisch, enthaltend eine Verbindung der Formel

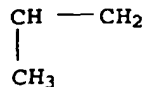


worin X für O, S, CH<sub>2</sub>, NH oder NR<sup>7</sup>, ein oder zwei der Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>6</sup> für eine Sulfatgruppe SO<sub>3</sub> K und die übrigen Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>6</sup> für H oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylgruppe, R<sup>7</sup> für eine C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylgruppe und K für eine Gegenkation stehen und eine Verbindung der Formel



II

worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

R: C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-AlkylZ: CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> oder

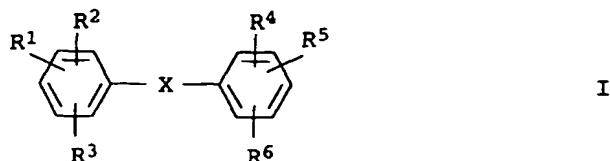
n: eine ganze Zahl von 1 bis 50

K: ein Kation.

EP 0 952 161 A2

## Beschreibung

[0001] Emulgatorgemisch, enthaltend eine Verbindung der Formel

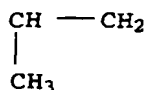


worin X für O, S, CH<sub>2</sub>, NH oder NR<sup>7</sup>, ein oder zwei der Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>6</sup> für eine Gruppe SO<sub>3</sub><sup>⊖</sup> K<sup>⊕</sup> und die übrigen Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>6</sup> für H oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylgruppe, R<sup>7</sup> für eine C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl-gruppe und K für eine Gegenkation stehen und

eine Verbindung der Formel



worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

R: C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-AlkylZ: CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub> oder

n: eine ganze Zahl von 1 bis 50

K: ein Kation.

[0002] Weiterhin betrifft die Erfindung wäßrige Polymerdispersionen, welches dieses Emulgatorgemisch enthalten.

[0003] Bei der Emulsionspolymerisation werden Monomertröpfchen in Wasser mit Hilfe eines Emulgators emulgiert. Art und Menge des Emulgators bestimmen entscheidend die Stabilität der Monomertröpfchen und nach der Polymerisation die Stabilität der enthaltenen Polymerteilchen. Gewünscht ist naturgemäß, eine ausreichende Stabilisierung mit möglichst geringer Emulgatormenge zu erreichen.

[0004] Bei der späteren Verwendung, z.B. zur Beschichtung Substraten, verbleibt der Emulgator nach Entfernung des Dispersionswassers im Endprodukt. Auch die anwendungstechnischen Eigenschaften werden daher vom Emulgator beeinflusst.

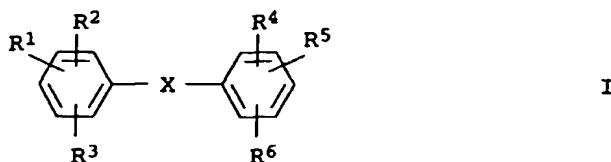
[0005] Für viele Anwendungen ist ein hoher innerer Zusammenhalt (Kohäsion) gewünscht. Bisher bekannte Emulgatoren vermindern vielfach den inneren Zusammenhalt z.B. in einer Beschichtungsmasse.

[0006] Aus der EP-A-469 295 sind Beschichtungen für Betondachsteine bekannt. Die Beschichtungsmasse enthält eine Verbindung der Formel I als Emulgator.

[0007] Aufgabe der vorliegenden Erfindung waren daher Emulgatorsysteme, welche eine hohe Stabilität von wäßrigen Polymerdispersionen bewirken und bei der späteren Verwendung der wäßrigen Polymerdispersionen den inneren Zusammenhalt in der Beschichtungsmasse erhöhen oder zumindest nicht herabsetzen.

[0008] Demgemäß wurde die eingangs definierte Emulgatormischung und wäßrige Polymerdispersionen, welche diese Emulgatormischung enthalten, gefunden.

[0009] Das erfindungsgemäße Emulgatorgemisch enthält eine Verbindung der Formel



wobei X für O, S, CH<sub>2</sub>, NH oder NR<sup>7</sup>, ein oder zwei der Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>6</sup> für eine Gruppe SO<sub>3</sub><sup>⊖</sup> K<sup>⊕</sup> und die übrigen R<sup>1</sup> bis R<sup>6</sup> für H oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> Alkylgruppe, R<sup>7</sup> für eine C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> Alkylgruppe und K für eine Gegenkation stehen.

[0010] Vorzugsweise steht X für O. Vorzugsweise stehen ein oder zwei der Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>6</sup> für eine C<sub>1</sub> - C<sub>18</sub> Alkylgruppe, insbesondere für eine C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> Alkylgruppe und die übrigen Reste R<sup>1</sup> - R<sup>6</sup> für H-Atome und die Sulfonatgruppen.

[0011] Bei K handelt es sich um ein Gegenkation; vorzugsweise ausgewählt aus den Kationen von H, den Alkalimetallen, Ammonium. Besonders bevorzugt ist Natrium. Bei Verbindungen der Formel I handelt es sich üblicherweise auch um ein Gemisch von Verbindungen mit unterschiedlichen Substitutionsgrad (mono- oder dialkyliert) und unterschiedlichen Substitutionsposition der Substituierten (d.h. der Sulfonatgruppen und der ein oder zwei Alkylgruppen). Verbindungen mit der Formel I werden unter den Warenzeichen Dowfax<sup>®</sup> 2A von Dow Chemical Company vertrieben.

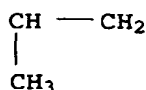
[0012] Das erfindungsgemäße Emulgatorgemisch enthält weiterhin eine Verbindung der Formel



wobei die Variablen folgende Bedeutung haben:

R<sup>8</sup>: C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> Alkyl, vorzugsweise C<sub>8</sub>-C<sub>14</sub> Alkyl

Z: CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> oder



n: eine ganz Zahl von 1 bis 50, vorzugsweise von 5 bis 40

K<sup>+</sup>: ein Kation, z.B. H<sup>+</sup>, ein Alkalikation von Na, K oder Ammonium

[0013] Unter Verbindungen der Formel II sollen auch Verbindungen verstanden werden, in denen Z beide obengenannte Bedeutungen haben kann. Es handelt sich daher um Verbindungen mit Ethylenoxid-gruppen, Propylenoxid-gruppen oder mit Ethylen- und Propylenoxidgruppen.

[0014] Verbindungen der Formel II werden unter der Bezeichnung Disponil<sup>®</sup> FES 77 von Henkel vertrieben.

[0015] Das Emulgatorgemisch besteht vorzugsweise aus

10 bis 90 Gew.-%, insbesondere 20 bis 95 Gew.-% eines Emulgators, der Formel I

10 bis 90 Gew.-% insbesondere 5 bis 80 Gew.-% eines Emulgators, der Formel II

[0016] Besonders bevorzugt beträgt der Anteil des Emulgators der Formel I 20 bis 80 Gew.-% und der des Emulgators der Formel II 80 bis 20 Gew.-%. Die Gewichtsangaben sind auf das Emulgatorgemisch bezogen.

[0017] Das erfindungsgemäße Emulgatorgemisch wird vorzugsweise als Emulgator bei der Emulsionspolymerisation verwendet.

[0018] Der Emulgator bzw. das Emulgatorgemisch wird üblicherweise in Mengen von 0,1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise von 0,2 bis 5,0, besonders bevorzugt von 0,5 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren verwendet. Die erhaltene Polymer-dispersion enthält demgemäß die genannten Emulgatormengen. Es können auch

noch weitere Emulgatoren mitverwendet werden, sie können bei der Emulsionspolymerisation eingesetzt werden oder nachträglich zugemischt werden. Eine Emulgatorgesamtmenge im allgemeinen von 15 Gew.-%, insbesondere 10 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren, wird im allgemeinen nicht überschritten.

[0019] Das erhaltene Polymer ist vorzugsweise aus folgenden radikalisch polymerisierbaren Verbindungen (Monomere) aufgebaut:

a) 40 bis 100 Gew.-% eines sogenannten Hauptmonomeren, ausgewählt aus C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl(meth)acrylaten, Vinylester von bis zu 20 C-Atome enthaltenden Carbonsäuren, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, ethylenisch ungesättigten Nitrilen, Vinyl-halogeniden, Vinylethern oder Allylethern von 1 bis 10 C-Atome enthaltenden Alkoholen, aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 8 C-Atomen und 1 oder 2 Doppelbindungen oder Mischungen dieser Monomeren.

b) 0 bis 20 Gew.-% einer ethylenisch ungesättigten Säure, eines ethylenisch ungesättigten Säureanhydrids oder Säureamids und

c) 0 bis 40 Gew.-% einer weiteren ethylenisch ungesättigten Verbindung.

[0020] Die Gewichtsangaben sind auf das Polymer bezogen.

[0021] Besonders bevorzugt enthält das Polymer 60 bis 100 Gew.-%, insbesondere 80 bis 100 Gew.-% Monomere a) 0 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0 bis 5 Gew.-% Monomere b) und 0 bis 30 Gew.-%, insbesondere 0 bis 15 Gew.-% Monomere c).

[0022] Als Hauptmonomere zu nennen sind z.B. (Meth)acrylsäurealkylester mit einem C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylrest, wie Methylmethacrylat, Methacrylat, n-Butylacrylat, Ethylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, n-Butylmethacrylat und iso-Butylmethacrylat.

[0023] Insbesondere sind auch Mischungen der (Meth)acrylsäurealkylester geeignet.

[0024] Vinylester von Carbonsäuren mit 1 bis 20 C-Atomen sind z.B. Vinylauraet, -stearat, Vinylpropionat, Versäurevinylester und Vinylacetat.

[0025] Als vinylaromatische Verbindungen kommen Vinyltoluol  $\alpha$ - und p-Methylstyrol,  $\alpha$ -Butylstyrol, 4-n-Butylstyrol, 4-n-Decylstyrol und vorzugsweise Styrol in Betracht. Beispiele für Nitrile sind Acrylnitril und Methacrylnitril.

[0026] Die Vinylhalogenide sind mit Chlor, Fluor oder Brom substituierte ethylenisch ungesättigte Verbindungen, bevorzugt Vinylchlorid und Vinylidenchlorid.

[0027] Als Vinylether zu nennen sind z.B. Vinylmethylether oder Vinyl-isobutylether. Bevorzugt wird Vinylether von 1 bis 4 C-Atome enthaltenden Alkoholen.

[0028] Als Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 8 C-Atomen und zwei olefinischen Doppelbindungen seien Butadien, Isopren und Chloropren und mit einer Doppelbindung z.B. Ethylen genannt.

[0029] Vorzugsweise handelt es sich bei Hauptmonomeren a) um folgende Monomere oder ein Gemisch folgender Monomere: Styrol, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl(meth)acrylate, insbesondere n-Butylacrylat und (Meth)acrylnitril, insbesondere Acrylnitril.

[0030] Bevorzugte Monomere b) sind ethylenisch ungesättigte Säuren, z.B. Sulfonsäuren oder insbesondere Carbonsäuren. Genannt seien: (Meth)acrylsäure oder Itaconsäure, Dicarbonsäuren und deren Anhydride oder Halbester, z.B. Maleinsäure, Fumarsäure und Maleinsäureanhydrid, Acrylamidopropansulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Sulfoethyl- bzw. Sulfopropyl(meth)acrylat bzw. deren Salze, insbesondere Ammonium- oder Alkalisalze und (Meth)acrylamid, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylimidazol.

[0031] Als weitere Monomere c) seien z.B. Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, Diallyldimethylammoniumchlorid und insbesondere Hydroxylgruppen enthaltende Monomere, z.B. C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub> Hydroxyalkyl(meth)acrylate genannt.

[0032] Bei der Emulsionspolymerisation werden insbesondere Wasserlösliche Initiatoren z.B. Ammonium- und Alkalimetallsalze der Peroxidischwefelsäure, z.B. Natriumperoxodisulfat, Wasserstoffperoxid oder organische Peroxide, z.B. tert-Butylhydroperoxid, verwendet.

[0033] Geeignet sind insbesondere sogenannte Reduktions-, Oxidations(Red-Ox)-Initiator Systeme.

[0034] Die Red-Ox-Initiator-Systeme bestehen aus mindestens einem meist anorganischem Reduktionsmittel und einem anorganischen oder organischen Oxidationsmittel.

[0035] Bei der Oxidationskomponente handelt es sich z.B. um die bereits vorstehend genannten Initiatoren für die Emulsionspolymerisation.

[0036] Bei der Reduktionskomponenten handelt es sich z.B. um Alkalimetallsalze der schwefligen Säure, wie z.B. Natriumsulfit, Natriumhydrogensulfit, Alkalisalze der Dischwefligen Säure wie Natriumdisulfit, Bisulfitadditionsverbindungen aliphatischer Aldehyde und Ketone, wie Acetonbisulfit oder Reduktionsmittel wie Hydroxymethansulfonsäure und deren Salze, oder Ascorbinsäure. Die Red-Ox-Initiator-Systeme können unter Mitverwendung löslicher Metallverbindungen, deren metallische Komponente in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten kann, verwendet werden.

[0037] Übliche Red-Ox-Initiator-Systeme sind z.B. Ascorbinsäure/Eisen(II)sulfat/Natriumperoxidisulfat, tert-Butylhydroperoxid/Natriumdisulfat, tert-Butylhydroperoxid/Na-Hydroxymethansulfinsäure. Die einzelnen Komponenten, z.B. die Reduktionskomponente, können auch Mischungen sein z.B. eine Mischung aus dem Natriumsalz der Hydroxymethansulfinsäure und Natriumdisulfat.

5 [0038] Die genannten Verbindungen werden meist in Form wäßrigen Lösungen eingesetzt, wobei die untere Konzentration durch die in der Dispersion vertretbare Wassermenge und die obere Konzentration durch die Löslichkeit der betreffenden Verbindung in Wasser bestimmt ist. Im allgemeinen beträgt die Konzentration 0,1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 1,0 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Lösung.

10 [0039] Die Menge der Initiatoren beträgt im allgemeinen 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren. Es können auch mehrere, verschiedene Initiatoren bei der Emulsionspolymerisation Verwendung finden.

[0040] Weiterhin können bei der Polymerisation auch Regler eingesetzt werden, durch die die Molmasse verringert wird. Geeignet sind z.B. Verbindungen mit einer Thiolgruppe wie tert.-Butylmercaptan, Thioglykolsäureethylacrylester, Mercaptoethanol, Mercaptopropyltrimethoxysilan oder tert.-Dodecylmercaptan. Der Anteil dieser Regler kann insbesondere 0 bis 0,3 Gew.-%, bevorzugt 0,02 bis 0,3 Gew.-% bezogen auf das Polymerisat, betragen.

15 [0041] Die Emulsionspolymerisation erfolgt in der Regel bei 30 bis 95, vorzugsweise 50 bis 90°C. Das Polymerisationsmedium kann sowohl nur aus Wasser, als auch aus Mischungen aus Wasser und damit mischbaren Flüssigkeiten wie Methanol bestehen. Vorzugsweise wird nur Wasser verwendet. Die Emulsionspolymerisation kann sowohl als Batchprozeß als auch in Form eines Zulaufverfahrens, einschließlich Stufen- oder Gradientenfahrweise, durchgeführt werden. Bevorzugt ist das Zulaufverfahren, bei dem man einen Teil des Polymerisationsansatzes vorlegt, auf die Polymerisationstemperatur erhitzt, unpolymerisiert und anschließend den Rest des Polymerisationsansatzes, üblicherweise über mehrere räumlich getrennte Zulaufe, von denen einer oder mehrere die Monomeren in reiner oder in emulgierter Form enthalten, kontinuierlich, stufenweise oder unter Überlagerung eines Konzentrationsgefälles unter Aufrechterhaltung der Polymerisation der Polymerisationszone zuführt.

20 [0042] Die Art und Weise, in der der Initiator im Verlauf der radikalischen wäßrigen Emulsionspolymerisation dem Polymerisationsgefäß zugegeben wird, ist dem Durchschnittsfachmann bekannt. Es kann sowohl vollständig in das Polymerisationsgefäß vorgelegt, als auch nach Maßgabe seines Verbrauchs im Verlauf der radikalischen wäßrigen Emulsionspolymerisation kontinuierlich oder stufenweise eingesetzt werden. Im einzelnen hängt dies in an sich dem Durchschnittsfachmann bekannter Weise sowohl von der chemischen Natur des Initiatorsystems als auch von der Polymerisationstemperatur ab. Vorzugsweise wird ein Teil vorgelegt und der Rest nach Maßgabe des Verbrauchs der Polymerisationszone zugeführt.

25 [0043] Zur Entfernung der Restmonomeren wird üblicherweise auch nach Ende der eigentlichen Emulsionspolymerisation, d.h. nach einem Umsatz der Monomeren von mindestens 95 %, Initiator zugesetzt.

30 [0044] Die einzelnen Komponenten können dem Reaktor beim Zulaufverfahren von oben, in der Seite oder von unten durch den Reaktorboden zugegeben werden.

35 [0045] Bei der Emulsionspolymerisation werden wäßrige Dispersionen des Polymeren in der Regel mit Feststoffgehalten von 15 bis 75 Gew.-%, bevorzugt von 40 bis 75 Gew.-% erhalten.

[0046] Für eine hohe Raum/Zeitausbeute des Reaktors sind Dispersionen mit einem möglichst hohen Feststoffgehalt bevorzugt. Um Feststoffgehalte > 60 Gew.-% erreichen zu können, sollte man eine bi- oder polymodale Teilchengröße einstellen, da sonst die Viskosität zu hoch wird, und die Dispersion nicht mehr handhabbar ist. Die Erzeugung einer neuen Teilchengeneration kann beispielsweise durch Zusatz von Saat (EP 81083), durch Zugabe überschüssiger Emulgatormengen oder durch Zugabe von Miniemulsionen erfolgen. Ein weiterer Vorteil, der mit der niedrigen Viskosität bei hohem Feststoffgehalt einhergeht, ist das verbesserte Beschichtungsverhalten bei hohen Feststoffgehalten. Die Erzeugung einer neuen/neuer Teilchengeneration/en kann zu einem beliebigen Zeitpunkt erfolgen. Er richtet sich nach den für eine niedrige Viskosität angestrebten Teilchengrößenverteilung.

45 [0047] Die erhaltene Polymerdispersion ist stabil. Koagulat ist nur in geringen Mengen vorhanden.

[0048] Bei der Verwendung der Polymerdispersion z.B. als Bindemittel werden gute anwendungstechnische Eigenschaften, insbesondere ein hoher innerer Zusammenhalt (Kohäsion) festgestellt. Die Polymerdispersion kann als Bindemittel in Beschichtungsmitteln, Imprägnierungsmitteln oder Klebstoffen Verwendung finden. Der wäßrigen Dispersionen können für die jeweilige Verwendung Zusatzstoffe, z.B. Pigmente, Füllstoffe, Verlaufsmittel, Entschäumer, Verdicker etc. zugesetzt werden.

#### Beispiele

55 [0049]

#### 1. Herstellung der Dispersionen:

In einem Polymerisationsreaktor werden 116 g Wasser und 0,05 Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gew.-Teile

## EP 0 952 161 A2

Monomere einer Styroldispersionen (Polymerisat) mit einem gewichtsmittleren Teilchendurchmesser von 30 nm, auf 85°C unter Rühren erwärmt und dann unter weiterem Rühren 10 Gew.-% von Zulauf 2 zugegeben.

Nach 5 min. werden Zulauf 1 und der Rest von Zulauf 2 gleichzeitig gestartet und mit konstanter Zulaufgeschwindigkeit in 180 min dosiert. Nach dem Ende des Zulaufs 1 wird noch 30 min bei 85°C gerührt. Bei dieser Temperatur werden unter Rühren zeitgleich 0,16 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.Teile Monomere einer 10 %igen Lösung von tert.-Butylhydroperoxid in Wasser sowie 0,16 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile Monomere einer wäßrigen Lösung von Natriumdisulfid-Aceton Addukt zudosiert. Die Dispersion wurde sodann auf Raumtemperatur abgekühlt und mit einer 15 %igen wäßrigen NaOH auf pH=7 neutralisiert.

Der Feststoffgehalt der Dispersion ist auf 55 - 57 % eingestellt.

Folgende Abkürzungen wurden verwendet:

BA	n-Butylacrylat
EHA	2-Ethylhexylacrylat
MMA	Methylmetacrylat
S	Styrol
MA	Methylacrylat
AS	Acrylsäure
tDMK	tert.-Dodecylmercaptan
Disponil FES77	30%ige wäßrige Lösung des Natriumsalzes des Sschwefelsäurehalbesters von mit 30 Ethyloxid-einheiten ethoxiliertem C12-C14-Alkylrestes (Formel II)
Dowfax 2A1	45%ige wäßrige Lösung des Natriumsalzes des mit einem C12-C14-Alkylrest und zwei Sulfonylresten derivatisierten Diphenylethers (s.Formel I)
NLS	45%ige wäßrige Lösung des Natriumsalzes von Laurylsulfat
NaPS	Natriumperoxodisulfat

Zulauf 1 = Emulsionszulauf

242 g Wasser

0,05 Gew.-Teile (bezogen auf 100 Gew.-Teile Monomere) tDMK

Gesamtmenge an Monomere: 560 g

Art der Monomere siehe Tabellen

Art und Menge der Emulgatoren siehe Tabellen

Zulauf 2 = Initiatorzulauf:

Menge NaPS (7 Gew.-%ig in Wasser) siehe Tabellen

## II. Prüfmethoden

### a) Herstellung der Prüfstreifen

Die zu prüfende Dispersion für Papieretiketten wird im Verhältnis 75/25 (bezogen auf Feststoff) mit einer handelsüblichen wäßrigen Kolophoniumharzester-Dispersion (Tacolyn 3179, Fa. Hercules) abgemischt. Dispersionen für Klebebänder werden nicht mit Kolophoniumharzester-Dispersionen abgemischt. Die Mischung bzw. Dispersion wird mit einer Rakel in dünner Schicht auf ein silikonisiertes Papier aufgetragen und 3 min bei 90°C getrocknet. Die Spalthöhe der Rakel wird dabei so gewählt, daß sich für den getrockneten Klebstoff eine Auftragsmenge von 19-21 g/m<sup>2</sup> ergibt. Auf den getrockneten Klebstoff wird handelsübliches weißes Etikettenpapier (Flächengewicht 80 g/m<sup>2</sup>) bzw. handelsübliche OPP-Folie (Stärke 30 µ) vorbehandelt, aufgelegt und mit einem Handroller fest angerollt. Das so hergestellte Etiketten- bzw. Folienlaminat wird in Streifen von 0,5 inch bzw. 1,0 inch und von 2 cm Breite geschnitten. Diese Streifen werden vor der Prüfung mindestens 24h im Normklima gelagert.

### b) Prüfung der Scherfestigkeit als Maß für die Kohäsion (in Anlehnung an FINAT FTM 7)

Nach Abziehen des silikonisierten Papiers wird der Etiketten- bzw. Folienprüfstreifen so auf den Rand eines Prüfblechs aus Edelstahl verklebt, daß sich eine Verklebungsfläche von 0,5 inch x 0,5 inch (Folienstreifen) bzw. 1,0 x 1,0 inch (Papieretiketten) ergibt. 20 Minuten nach dem Verkleben wird am überstehenden Ende beider Papieretiketten des Papierstreifens ein 1000 g-Gewicht befestigt und das Prüfblech senkrecht aufgehängt. Umgebungsbedingungen: 23°C, 50 % relative Luftfeuchtigkeit. Als Scherfestigkeit wird die Zeit bis zum Versagen der Verklebung unter Einfluß des Gewichts als Mittelwert aus den Ergebnissen von drei Prüfkörpern

in Minuten angegeben.

c) Prüfung der Schälfestigkeit als Maß für die Adhäsion (in Anlehnung an FINAT FTM 1)

Nach Abziehen des silikonisierten Papiers wird ein 2 cm breiter Etiketten-Prüfstreifen bzw. Folienprüfstreifen auf ein Prüfblech aus Edelstahl verklebt. Umgebungsbedingungen: 23°C, 50 % relative Luftfeuchtigkeit. 1 Minute nach der Verklebung wird der Streifen mit Hilfe einer Zugprüfmaschine in einem Winkel von 180°C mit einer Geschwindigkeit von 300 mm/min abgezogen. Als Schälfestigkeit wird die dafür im Mittel erforderliche Kraft in N/2cm als Mittelwert aus den Ergebnissen von drei Prüfkörpern angegeben. Zusätzlich wird das Bruchbild beurteilt.

Monomere: 56BA, 28EHA, 15MMA, 1AS					
Nr.	Disponil FES77	Dowfax	Schälwert Chrom sofort, 300mm/min, [N/2cm]	Kohäsion [c]	Emulsionsentmischung in [%] [b]
1 <sup>x</sup>	1,0	0	3,0	57	20
2 <sup>x</sup>	0,8	0	2,7	90	0
3 <sup>x</sup>	0	1,0	2,9	234	30
4	0,4	0,4	3,0	284	0
5	0,7	0,3	2,5	198	14
6	0,2	0,8	3,0	230	0

<sup>x</sup> zum Vergleich

[b] Es wurde die Entmischung von 100 ml Emulsion nach 180 min gemessen. Die angegebenen Werte in [%] beziehen sich auf die gebildete Menge an klarer Flüssigkeit, die sich von der ursprünglichen Emulsion getrennt hat

[c] Messung bei Raumtemperatur in min, Fläche 1\*1 inch<sup>2</sup>, Belastung 1000g

Monomere: 60EHA, 22BA, 15MA, 2S, 1AS					
Nr.	Disponil FES77	Dowfax	Schälwert Chrom sofort, 300mm/min, [N/2cm]	Kohäsion [c]	Emulsionsentmischung in [%] [b]
7 <sup>x</sup>	1,0	0	2,9	330	1
8 <sup>x</sup>	0	1,0	5,2	3446	87
9	0,8	0,2	4,4	1914	1

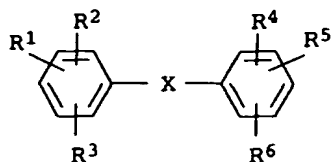
<sup>x</sup> zum Vergleich

[b] Es wurde die Entmischung von 100 ml Emulsion nach 180 min gemessen. Die angegebenen Werte in [%] beziehen sich auf die gebildete Menge an klarer Flüssigkeit, die sich von der ursprünglichen Emulsion getrennt hat

[c] Messung bei Raumtemperatur in min, Fläche 1\*1 inch<sup>2</sup>, Belastung 1000g

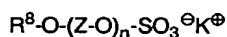
## Patentansprüche

1. Emulgatorgemisch, enthaltend eine Verbindung der Formel



I

worin X für O, S, CH<sub>2</sub>, NH oder NR<sup>7</sup>, ein oder zwei der Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>6</sup> für eine Gruppe SO<sub>3</sub><sup>⊖</sup> K<sup>⊕</sup> und die übrigen Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>6</sup> für H oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylgruppe, R<sup>7</sup> für eine C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylgruppe und K für eine Gegenkation stehen und eine Verbindung der Formel

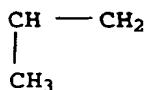


II

worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

R: C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl

Z: CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> oder



n: eine ganze Zahl von 1 bis 50

K: ein Kation.

2. Emulgatorgemisch, enthaltend

a) 10 bis 90 Gew.-% einer Verbindung der Formel I und

b) 90 bis 10 Gew.-% einer Verbindung der Formel II.

3. Verwendung des Emulgatorgemischs gemäß Anspruch 1 oder 2 als Emulgator bei der Emulsionspolymerisation.

4. Wäßrige Polymerdispersionen, welche durch Emulsionspolymerisation erhältlich sind und als Emulgator für die dispergierten Polymerteilchen ein Emulgatorgemisch gemäß Anspruch 1 oder 2 enthalten.

5. Wäßrige Polymerdispersionen, gemäß Anspruch 4, enthaltend 0,1 bis 15 Gewichtsteile des Emulgatorgemischs, bezogen auf 100 Gewichtsteile Polymer.

6. Wäßrige Polymerdispersionen, gemäß Anspruch 5, wobei das Polymer aufgebaut ist aus folgenden radikalisch polymerisierbaren Verbindungen:

a) 40 bis 100 Gew.-% eines sogenannten Hauptmonomeren, ausgewählt aus C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl(meth)acrylaten, Vinylester von bis zu 20 C-Atome enthaltenden Carbonsäuren, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, ethylenisch ungesättigten Nitrilen, Vinylhalogeniden, Vinylothern oder Allylothern von 1 bis 10 C-Atome enthaltenden Alkoholen, aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 8 C-Atomen und 1 oder 2 Doppelbindungen oder Mischungen dieser Monomere,

b) 0 bis 20 Gew.-% einer ethylenisch ungesättigten Säure oder eines ethylenisch ungesättigten Säureanhy-



## EP 0 952 161 A2

drids oder Säureamids,

c) O bis 40 Gew.-% einer weiteren ethylenisch ungesättigten Verbindung.

- 5 7. Verwendung von wäßrigen Polymerdispersionen gemäß Anspruch 6 als Bindemittel in Beschichtungsmitteln, Imprägnierungsmitteln oder Klebstoffen.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55